

## 明 細 書

### 銅基合金とその合金を用いた鋳塊・接液部品

#### 技術分野

- [0001] 本発明は、鉛の含有量を抑えつつ、鋳造欠陥を減少して合金の健全性を向上させた銅基合金とその合金を用いた鋳塊・接液部品に関する。

#### 背景技術

- [0002] 一般に合金鋳物の凝固過程において、体積収縮に起因する引け巣欠陥が発生する場合がある。鋳物は凝固過程において、表面から冷却が始まり肉厚中央部分が最終凝固部となるが、この中央部分では、凝固前の液相が先に凝固した表面部方向に引張られ、体積収縮を生じて引け巣が発生し易い。この引け巣欠陥の形態は、その合金の組成、冷却条件などによって異なるが、特に、溶質偏析（濃度の偏り）が起こりやすく、凝固温度範囲が広い銅合金においては、マイクロポロシティと言われる微細な収縮巣（引け巣）として発生する場合がある。この欠陥の発生を抑制し、バルブ、コック、継手などの一般配管器材に要求される耐圧性を確保することを狙い、合金中に低融点金属や金属間化合物を晶出させる技術が知られている。

- [0003] 例えば、青銅鋳物（CAC406）においては、低融点金属として鉛を添加、晶出させている。このCAC406は、重量比で5%程度の鉛を含有しており、この鉛が中央部分に生じた収縮巣を埋めるように作用するので、引け巣等の鋳造欠陥の少ない健全な鋳物が得られやすく、且つ、被削性が特に良好であるため、この種の配管器材用の接液金具に多く利用されている。しかし、この青銅合金をバルブ等の接液金具の材料に使用する場合、青銅鋳物にほとんど固溶されることなく晶出する鉛が、水中に溶出して水質を悪化させるおそれがある。この現象は、特に接液金具内に水が滞留した場合に顕著となる。

そこで、現在までに盛んにいわゆる鉛レス銅合金の開発が行われ、いくつかの新合金が提案されている（例えば、特許文献1乃至4参照。）。

- [0004] 例えば、特公平5-63536号公報（特許文献1）は、銅合金中の鉛に代えてBiを添加し、切削性を上げ、脱亜鉛を防止した鉛レス銅合金を提案している。

特許第2889829号公報(特許文献2)は、切削性向上のためのBiを添加し、鑄造時のポロシティ発生をSbの添加により抑制し、機械的強度を上げた無鉛青銅を提案している。

特開2000-336442号公報(特許文献3)は、Biを添加して切削性、耐焼付性を改善すると共に、Sn、Ni、Pを添加して耐脱亜鉛性と機械的性質を確保した無鉛快削青銅合金を提案している。

特開2002-60868号公報(特許文献4)は、1重量%以下の不純物としてBiとSbを含有し、リサイクル性を考慮しつつ、鑄造性、加工性、機械的性質を確保した無鉛青銅合金を提案している。

特許文献1:特公平5-63536号公報

特許文献2:特許第2889829号公報

特許文献3:特開2000-336442号公報

特許文献4:特開2002-60868号公報

## 発明の開示

### 発明が解決しようとする課題

[0005] しかしながら、上記のように提案されている鉛レス銅合金では、鉛の代替成分としてBiが添加されているが、過剰なBi添加はコストアップとなることはもとより、引張り強さや伸びなどの機械的性質を低下させる原因となるため、従来の青銅鑄物における鉛含有量に比べ、体積比率で1/2以下の添加量としなければならないのが実状であった。さらに、青銅のように凝固温度範囲が広い合金では、Biのような溶質は鑄物表面に濃度が偏る逆偏析を生じ易い。従って、最終凝固部となる鑄物の肉厚中央部分においては、体積収縮を補うだけのBi量が確保できず、多量のマイクロポロシティ(引け巣欠陥)が発生して、合金の耐圧性能が低下するおそれがあった。

[0006] 本発明は、上記の課題点に鑑み、鋭意研究の結果開発に至ったものであり、その目的とするところは、鉛の含有量を抑えつつ、マイクロポロシティの集中発生を抑制して、合金の健全性を向上させた銅基合金とその合金を用いた鑄塊・接液部品を提供することにある。

### 課題を解決するための手段

- [0007] 上記の目的を達成するため、請求項1に係る発明は、銅基合金の凝固過程において、この合金中のデンドライト間隙に、固相線を超える温度で凝固する金属間化合物を晶出させ、溶質の移動を抑制してマイクロポロシティを分散させると共に、前記金属間化合物の晶出により、液相線未満の温度で凝固する低融点金属又は低融点の金属間化合物を分散晶出させ、この低融点金属又は低融点の金属間化合物が前記ポロシティに入り込み、マイクロポロシティの発生を抑制することで、合金の健全性を向上させた銅基合金である。
- [0008] 請求項2に係る発明は、少なくとも、Zn:5.0〜10.0重量%、Se: $0 < \text{Se} \leq 1.5$ 重量%を含有して、銅基合金の凝固過程における合金中のデンドライト間隙に、金属間化合物であるZnSeを晶出させた銅基合金である。
- [0009] 請求項3に係る発明は、前記金属間化合物の面積率を0.3%以上5.0%以下とした銅基合金である。
- [0010] 請求項4に係る発明は、少なくとも、Bi:0.25〜3.0重量%を含有して、銅基合金の凝固過程における溶質領域中に低融点金属であるBiを分散して晶出させた銅基合金である。
- [0011] 請求項5に係る発明は、前記低融点金属又は低融点の金属間化合物の面積率を0.2%以上2.5%以下とした銅基合金である。
- [0012] 請求項6に係る発明は、少なくとも、Zn:5.0〜10.0重量%、Sn:2.8〜5.0重量%、Bi:0.25〜3.0重量%、Se: $0 < \text{Se} \leq 1.5$ 重量%、P:0.5重量%未満、及び残部Cuと不可避不純物としてPb:0.2重量%未満からなる組成を有した銅基合金である。
- [0013] 請求項7に係る発明は、上記銅基合金を用いて製造した鑄塊、又はこの銅基合金を加工成形した接液部品である。

### 発明の効果

- [0014] 請求項1に係る発明によると、マイクロポロシティを分散させることにより、マイクロポロシティが合金中央部に集中発生することを防止すると共に、分散した低融点金属又は低融点の金属間化合物が前記ポロシティに入り込むことにより、効果的にこのマイクロポロシティの発生を抑制して、合金の健全性を向上させ、所定の耐圧性能を確保できる

銅基合金を提供することが可能となる。

- [0015] 請求項2又は3に係る発明によると、希少金属の含有量を抑えつつ、合金の健全性を向上させた経済性にも優れた銅基合金を提供することが可能となる。
- [0016] 請求項4又は5に係る発明によると、希少金属の含有量を抑えつつ、合金の健全性を向上させた経済性にも優れた銅基合金を提供することが可能となる。
- [0017] 請求項6に係る発明によると、所定の鉛溶出基準を満足すると共に、凝固温度範囲が広い青銅等であっても、合金の肉厚中央部分におけるマイクロポロシティを減少させ、合金の健全性を向上させた銅基合金を得ることができ、特に、バルブなどの一般配管器材に好適な銅基合金を提供することが可能となる。
- [0018] 請求項7に係る発明によると、鑄塊（インゴット）を中間品として提供したり、接液部品として、飲料水用のバルブ、ステム、弁座、ジスク等のバルブ部品、水栓、継手等の配管器材、給排水管用機器、接液するストレーナ、ポンプ、モータ等の器具或は、接液する水栓金具、更には、給湯機器などの温水関連機器、上水ラインなどの部品、部材等、更には、上記最終製品、組立体等以外にもコイル、中空棒等の中間品を提供することが可能となる。

#### 図面の簡単な説明

- [0019] [図1]階段状鑄物試験片の鑄造方案を示した概略説明図である。
- [図2]各試験片における測定箇所を示した説明図である。
- [図3]本発明における銅基合金の金属組織写真である。
- [図4]肉厚20mm試験片の各測定箇所におけるZnSeの面積率を示したグラフである。
- [図5]各供試品の中心位置におけるZnSeの面積率を示したグラフである。
- [図6]肉厚20mm試験片の各測定箇所におけるマイクロポロシティの面積率を示したグラフである。
- [図7]各供試品の中心位置におけるマイクロポロシティの面積率を示したグラフである。
- [図8]肉厚20mm試験片の各測定箇所におけるBiの面積率を示したグラフである。
- [図9]肉厚20mm試験片の中心位置におけるBi含有量とマイクロポロシティの面積率との関係を示したグラフである。

## 発明を実施するための最良の形態

[0020] 本発明における銅基合金とその合金を用いた鋳塊・接液部品の一実施形態を説明する。

本発明の銅基合金は、この合金の凝固過程で晶出する合金中のデンドライト(樹枝状晶)間隙に、この合金の固相線を超える温度域、より好ましくは固相線と液相線との間の温度域である凝固温度範囲内で凝固する金属間化合物ZnSeを晶出させ、溶質の移動を抑制してマイクロポロシティ(引け巣)を分散させると共に、移動が抑制されることにより前記溶質領域中に分散して晶出したこの合金の液相線未満の温度域、より好ましくは凝固温度未満の温度で凝固する低融点金属Bi(又は低融点の金属間化合物)が前記ポロシティに入り込み、マイクロポロシティの発生を抑制することで、合金の健全性を向上させた銅基合金である。

[0021] 前記金属間化合物としてZnSeを、また、低融点金属としてBiを採用して説明するが、その他、金属間化合物として、TiCu(融点975℃)、TiCu<sub>3</sub>(融点885℃)、CeBi<sub>2</sub>(融点883℃)、前記低融点金属として、In(融点155℃)、Te(融点453℃)、また、前記低融点の金属間化合物として、InBi(融点110℃)、In<sub>2</sub>Bi(融点89℃)などが挙げられる。

ここで、デンドライトとは、合金が凝固する際に見られる結晶であり、樹の枝状に形成されることから樹枝状晶という。また、溶質とは、少なくとも合金の凝固温度範囲内で液相をなす低融点相をいう。固相線とは、溶融合金の凝固が完了する温度を合金の組成毎に連ねた線をいい、液相線とは、溶融合金の凝固が開始する温度を合金の組成毎に連ねた線をいう。

[0022] この銅基合金の組成は、少なくとも、Zn:5.0〜10.0重量%、Sn:2.8〜5.0重量%、Bi:0.25〜3.0重量%、Se:0<Se≤1.5重量%、P:0.5重量%未満、及び残部Cuと不可避不純物としてPb:0.2重量%未満からなる組成を有した銅基合金であり、より効果的に合金の機械的性質を向上させる場合には、Ni:3.0重量%以下を添加してもよい。

[0023] 本発明における銅基合金の組成範囲とその理由について説明する。

Zn:5.0〜10.0重量%

切削性に影響を与えずに、硬さや機械的性質、とりわけ伸びを向上させる元素として有効である。また、Znは溶湯中へのガス吸収によるSn酸化物の生成を抑制し、合金の健全性にも有効であるので、この作用を発揮させるために5.0重量%以上の含有が有効である。より実用的には後述するBiやSeの抑制分を補う観点から7.0重量%以上の含有が望ましい。一方、Znは蒸気圧が高いので、作業環境の確保や铸造性を考慮すると、10.0重量%以下の含有が好ましい。経済性も考えると、約8.0重量%が最適である。

[0024] Se:  $0 < \text{Se} \leq 1.5$  重量%

Pbの代替成分として、上記Znと金属間化合物を形成することにより、後述するBiと同様に切削性を確保しつつ、合金の健全性を向上するのに寄与する成分である。微量の含有でもZnと金属間化合物を形成し、合金の健全性の向上に寄与するが、この作用を確実に得つつ、実際の製造段階における成分調整の容易性も考慮すると、0.1重量%以上の含有が有効であり、この値を好適な下限値とした。とりわけBiの含有量を増やすことなく、金属間化合物ZnSeの晶出によりマイクロポロシティを分散し、合金中央部におけるマイクロポロシティの面積率を基準値以下として合金の健全性を向上するには、後述する図9に示すように、約0.2重量%の含有が最適である。一方、1重量%より多くSeを含有しても、上記マイクロポロシティの面積率の減少は平衡状態となるため、製造条件や測定条件等による誤差を考慮して、1.5重量%を上限値とした。とりわけSeの含有量を抑えつつ、所定の引張り強さを確保するには、0.35重量%を上限値とするのがよい。

[0025] Bi: 0.25～3.0重量%

Pbの代替成分たる低融点金属として、铸造の凝固過程において、合金(铸物)中に発生するマイクロポロシティに入り込むことにより、合金の健全性を向上しつつ、切削性の確保に寄与する成分である。マイクロポロシティを減少させ、合金の耐圧性を確保するためには、0.25重量%以上の含有が有効である。とりわけSeの含有量を抑えつつ、耐圧性の確保に必要なマイクロポロシティの抑制作用を得るためには、後述する図9に示すように、0.5重量%の含有が好適である。一方、必要とされる機械的性質を確保するためには、3.0重量%以下とすることが有効であり、とりわけBiの含有量

に対するマイクロポロシティの減少効率を考慮すると、2.0重量%付近でマイクロポロシティの減少が平衡状態となることから、2.0重量%以下とするのが好ましい。なお、Biの凝固・晶出温度は、約271℃である。

[0026] Sn:2.8〜5.0重量%

$\alpha$ 相に固溶し、強度、硬さの向上、及び $\text{SnO}_2$ の保護皮膜の形成により、耐磨耗性と耐食性を向上させるために含有する。Snは実用成分範囲において、含有量を増やすにつれて、切削性を直線的に低下させる元素である。従って、含有量を抑えつつ、さらには耐食性を低下させない範囲で、機械的性質を確保する点を考慮し、上記の成分範囲とした。より好ましい範囲として、Sn含有量の影響を受けやすい伸びの特性に注目し、鑄造条件が変化しても略最高値付近の伸びを得られる範囲として、3.5〜4.5重量%の含有が最適である。

[0027] Ni:3.0重量%以下

より効果的に合金の機械的性質を向上させる場合に添加する。Niはある一定量までは $\alpha$ 相に固溶し、マトリックスが強化され、合金の機械的性質が向上する。それ以上の含有は、Cu、Snと金属間化合物を形成し、切削性を向上させる一方、機械的性質を低下させることを考慮して、上記の成分範囲とした。機械的強度を向上させるためには、0.2重量%以上の含有が有効であるが、機械的強度のピークが0.6重量%付近に存在する。よって、鑄造条件の変化も考慮し、好適なNi含有量を0.2〜0.75重量%とした。

[0028] P:0.5重量%未満

銅合金溶湯の脱酸を促進し、健全な鑄物、連鑄鑄塊を製作することを目的として、0.5重量%未満を添加する。過剰の含有は固相線が低下して偏析を生じやすく、また、P化合物を生じて脆弱化する。従って、型鑄造の場合は、200〜300ppmの含有が好ましく、連続鑄造の場合には、0.1〜0.2重量%の含有が好ましい。

[0029] Pb:0.2重量%未満

Pbを積極的に含有させない不可避不純物の範囲として、0.2重量%未満とした。

[0030] 上記銅基合金を用いて製造した鑄塊(インゴット)を中間品として提供したり、上記の合金を加工成形した接液部品に適用する。この接液部品は、例えば、飲料水用の

バルブ、ステム、弁座、ジスク等のバルブ部品、水栓、継手等の配管器材、給排水管用機器、接液するストレーナ、ポンプ、モータ等の器具或は、接液する水栓金具、更には、給湯機器などの温水関連機器、上水ラインなどの部品、部材等、更には、上記最終製品、組立体等以外にもコイル、中空棒等の中間品にも広く適用することができる。

### 実施例 1

[0031] 次に、本発明における銅基合金の健全性について試験を行い、その試験結果を説明する。図1は、階段状鋳物試験片の鋳造方案を示した説明図であり、図2は、各試験片の測定箇所を示した説明図である。

図1に示す階段状鋳物試験片の鋳造方案により、表1に示すNo. 1～No. 15の供試品(Bi系鉛レス青銅合金)を鋳造し、得られた鋳物から図2に示す試験片を切断して、それぞれの試験片の切断面を研磨した上で、ZnSe(金属間化合物)、Bi(低融点金属)、及びマイクロポロシティの面積率を測定した。面積率の測定は、画像解析ソフトを用いて200倍に拡大した領域を視野領域とし、この視野領域における各面積率を測定した。なお、同一測定位置において、視野領域を僅かずつずらしながら視野領域数 $n=10$ を測定し、これらの平均値を該位置における面積率として表2に示す。階段状試験片の鋳造方案は、 $\phi 25\text{mm}$ の湯口から $\phi 70\text{mm} \times 160\text{mm}$ の押し湯を介して、階段状部における肉厚40mmの側方から溶湯を流し込むようにしており、鋳造条件は、溶解は15kg高周波実験炉で行い、溶解量は13.5kgとし、鋳込み温度180℃、鋳込み時間7秒、鋳型はCO<sub>2</sub>鋳型、脱酸処理はP:250ppm添加とした。

[0032] [表1]



No	化学成分 (重量%)						
	Cu	Zn	Sn	Bi	Se	Pb	P (ppm)
1	残	8.01	3.61	1.99	0.00	0.03	201
2	残	7.98	3.57	2.02	0.11	0.03	221
3	残	7.89	3.54	2.03	0.20	0.02	206
4	残	7.92	3.58	2.01	1.08	0.04	203
5	残	7.88	3.60	2.04	1.52	0.03	243
6	残	8.09	3.61	0.52	0.00	0.04	233
7	残	8.03	3.59	0.51	0.09	0.05	230
8	残	7.88	3.49	0.48	0.19	0.01	244
9	残	7.91	3.55	0.50	1.01	0.03	216
10	残	8.03	3.57	0.53	1.53	0.02	205
11	残	8.00	3.57	0.25	0.00	0.02	214
12	残	8.03	3.55	0.24	0.12	0.04	222
13	残	8.03	3.44	0.25	0.22	0.03	241
14	残	7.96	3.52	0.25	1.03	0.05	204
15	残	7.92	3.53	0.27	1.49	0.02	208

[0033] [表2]



[0034] 予め、合金の健全性の判断基準となるマイクロポロシティの面積率を特定するために、肉厚20mmの階段状試験片について染色浸透探傷試験を行った。染色浸透探傷試験とは、試験片の切断面に浸透液を吹き付け、これを10分間放置した後に浸透液を拭き取り、さらに、現像液を吹き付けて切断面に浮き出る赤色表示により、鑄造欠陥の有無を判定する試験である。この染色浸透探傷試験の試験結果、染色浸透探傷試験を行った供試品のBi、Seの含有量、及びマイクロポロシティの面積率を表3に示す。なお、各供試品におけるZnの含有量は約8重量%、Snは約3.6重量%、Pbは約0.03重量%、Pは約220ppmである。また、表3に示すように、欠陥が微少で耐圧性に問題のないものは○、欠陥が若干認められるが供試品により製造されたバルブがJIS規定の耐圧性を満足するものは△、欠陥が多発しているものは×として判定した。その結果、マイクロポロシティの面積率が2.53%以下、より確実には約2.5%以下であれば、合金の欠陥が少なく、所定の耐圧性能を満たすことが確認された。

[0035] [表3]

浸透探傷試験結果	B i 含有量 (重量%)	S e 含有量 (重量%)	ポロシティ面積率 (%)
×	0.25	0.0	5.04
×	0.52	0.0	3.89
×	1.99	0.0	3.21
×	0.24	0.12	3.26
△	0.51	0.09	2.09
○	2.02	0.11	1.85
△	0.25	0.22	2.33
○	0.48	0.19	1.34
○	2.03	0.20	1.08
△	0.42	0.09	2.53

[0036] 次に、銅基合金の固相線を超える温度域、より好ましくは固相線と液相線との間の温度域である凝固温度範囲内で凝固する金属間化合物ZnSeの作用を説明する。

図3は、供試品No. 4(2%Bi-1%Se)の金属組織写真である。この供試品の銅基合金の凝固温度範囲(約982〜798℃)内において凝固するZnSe(融点約880℃)は、金属組織中において、Cuを主体とする複数のデンドライト間隙に介在する溶質

相(低融点相)に、単独若しくはBiと隣接する形で存在している。すなわち、銅基合金の凝固温度範囲内で凝固する金属間化合物ZnSeは、前記凝固温度範囲内で晶出するデンドライト間隙に捕捉されて自由な移動が妨げられることにより、合金中に略均一に分散して晶出し、偏析が抑制されることが判明した。なお、凝固温度範囲内での金属間化合物の凝固が好ましいのは、ある程度凝固が進行し、デンドライトが晶出した後に金属間化合物が凝固するので、金属間化合物がデンドライト間隙に確実に捕捉されるからである。これを表2の試験結果を基に検証する。

[0037] No. 2(2%Bi-0.1%Se)、No. 3(2%Bi-0.2%Se)、No. 4(2%Bi-1%Se)、No. 5(2%Bi-1.5%Se)の各供試品について、鋳物肉厚20mmの試験片の各測定箇所におけるZnSeの面積率を図4のグラフに示す。各供試品において、図2に示すように、底面から1mm、中心位置、及び上面から1mmのそれぞれ測定箇所におけるZnSeの面積率に差異は殆どなく、合金中において、銅基合金の凝固温度範囲内で凝固する金属間化合物が略均一に分散していることが数値面からも確認された。この分散は、鋳物肉厚が異なっても同様であり、図5のグラフに示すように、図4のグラフと同一の供試品について、肉厚が10mm、20mm、30mm、40mmと異なっても、各供試品の中心位置におけるZnSeの面積率に差異は殆どない。

15Zn-12Sn-2Bi-0.4Se(液相線約868℃・固相線約670℃)や20Zn-8Sn-2Bi-0.2Se(液相線約870℃・固相線約702℃)等の、Zn-Snを比較的高含有する合金、すなわち、合金の液相線温度がZnSeの晶出温度以下になる場合にも、ZnSeはデンドライト間隙に存在する。また、上記したTiCu(融点975℃)や、その他金属間化合物に関しても同様である。

[0038] ZnSeがデンドライト間隙の溶質相(低融点相)流路に係止されて、この流路を塞ぐアンカー効果を発揮することにより、溶質相(低融点相)の自由な移動が妨げられ、結果としてマイクロポロシティが肉厚中央部に集中発生することなく合金中に分散する。これを表2の試験結果を基に検証する。

[0039] No. 1(2%Bi-0%Se)、No. 2(2%Bi-0.1%Se)、No. 3(2%Bi-0.2%Se)、No. 4(2%Bi-1%Se)、No. 5(2%Bi-1.5%Se)の各供試品について、鋳物肉厚20mmの試験片の各測定箇所におけるマイクロポロシティの面積率を図6のグラフに

示す。Seを全く含有しないNo. 1の供試品では、中心におけるマイクロポロシティの面積率が、底面から1mm、上面から1mmの面積率に比べて非常に高く、しかも合金の耐圧性の判断基準とした2.5%を上回っている。これに対し、Seの含有量を0.1%、0.2%と上げていくに従い、供試品の中心におけるマイクロポロシティは減少している。とりわけ、Seをわずか0.1重量%含有させただけで、供試品の中心位置におけるマイクロポロシティの面積率は減少し、耐圧性の判断基準である2.5%を下回っている。従って、合金中において、銅基合金の凝固温度範囲内で凝固する金属間化合物を、合金中のデンドライト間隙に晶出させて溶質の移動を抑制することにより、マイクロポロシティを分散させることができ、合金肉厚中央部へのマイクロポロシティの発生を抑制し、合金の健全性を向上させたことが数値面からも確認された。

- [0040] この分散は、鋳物肉厚が異なっても同様であり、図7のグラフに示すように、図6のグラフと同一の供試品について、肉厚が10mm、20mm、30mm、40mmと異なっても、Seの含有量を0.1%、0.2%と上げていくに従い、供試品の中心におけるマイクロポロシティは減少し、耐圧性の判断基準である2.5%を下回るものとなっている。なお、肉厚30mmの供試品が高いマイクロポロシティの面積率を有しているのは、試験方案上、この肉厚部位が最もマイクロポロシティの発生し易い部位であるためである。実際の合金の製造にあたっては、Seの含有と共に鋳造方案の調整により、マイクロポロシティの発生を耐圧性の判断基準を下回るものとすることができる。

以上のことから、銅基合金の凝固温度範囲内で凝固する金属間化合物の面積率は、表2を基にしつつ、実際の鋳造条件による差異も考慮すると、0.3%以上5.0%以下の面積率が有効である。

- [0041] 次に、銅基合金の液相線未満の温度域、より好ましくは凝固温度未満の温度で凝固する低融点金属Biの作用を説明する。

ZnSeがデンドライト間隙の溶質相(低融点相)流路に係止されて、この流路を塞ぐアンカー効果を発揮することにより、溶質相(低融点相)の自由な移動が妨げられ、結果として、銅基合金の凝固温度未満の温度で溶質領域中に凝固・晶出する低融点金属Biは、合金表面への偏析を抑制されて合金中に分散する。凝固温度未満の温度での低融点金属の凝固が好ましいのは、ZnSeがデンドライト間隙に係止される

ことにより、溶質の自由な移動が妨げられた後に低融点金属が凝固するので、低融点金属が確実に分散するからである。これを表2の試験結果を基に検証する。

[0042] No. 1 (2%Bi-0%Se)、No. 2 (2%Bi-0.1%Se)、No. 3 (2%Bi-0.2%Se)、No. 4 (2%Bi-1%Se)、No. 5 (2%Bi-1.5%Se)の各供試品について、鋳物肉厚20mmの試験片の各測定箇所におけるBiの面積率を図8のグラフに示す。Seを全く含有しないNo. 1の供試品では、底面から1mmの位置や、上面から1mmの位置におけるBiの面積率が、中心位置の面積率に比べて非常に高く、合金表面に偏析していることが示されている。これに対し、Seの含有量を0.1%、0.2%と上げていくに従い、供試品の表面におけるBiの面積率は減少し、中心位置における面積率との差異が減少している。とりわけ、Seをわずか0.1重量%含有させただけで、合金表面におけるBiの面積率は減少し、上面から1mmの測定位置においては約30%減少している。

[0043] 従って、合金中において、銅基合金の凝固温度範囲内で凝固する金属間化合物を、合金中のデンドライト間隙に晶出させて溶質の移動を抑制することにより、上記凝固温度未満の温度で凝固する低融点金属を、上記溶質領域中に分散して晶出させることができ、合金表面への偏析を抑制させることが数値面からも確認された。なお、ZnSeがデンドライト間隙の溶質相(低融点相)流路に係止されて、溶質相の自由な移動を抑制していることは、図3の金属組織写真において、ZnSeが単独で存在している部位の周辺ではSnリッチな溶質相があまり見られない点からも確認することができる。より詳しくは、Bi周辺にはBiを取り囲むようにSnリッチな溶質相が存在するにもかかわらず、ZnSe単独晶の周辺には比較的少ないことから確認することができる。

[0044] 上記低融点金属Biがマイクロポロシティに入り込み、マイクロポロシティの発生を抑制することについて、表2の試験結果を基に検証する。

No. 1〜No. 15の供試品について、鋳物肉厚20mmの試験片の中心位置におけるマイクロポロシティの面積率を図9のグラフに示す。Seを全く含有しないNo. 1の供試品では、マイクロポロシティの面積率が高すぎ、Biの含有量を上げても耐圧性の判断基準である2.5%を下回ることがない。これに対して、Seの含有量を0.1%、0.2%と上げていくに従い、マイクロポロシティは減少し、とりわけ、Seをわずか0.1重量%含有

させただけで、供試品の中心位置におけるマイクロポロシティの面積率は減少し、Biが0.5重量%であるNo. 6(0.5%Bi-0%Se)に対するNo. 7(0.5%Bi-0.1%Se)の供試品においては、約40%強も減少している。

- [0045] 従って、銅基合金の固相線を超える温度域、より好ましくは凝固温度範囲内で凝固する金属間化合物を、合金中のデンドライト間隙に晶出させて、溶質の移動を抑制してマイクロポロシティを分散することができると共に、この合金の液相線未満の温度域、より好ましくは凝固温度未満の温度で凝固する低融点金属が分散して、マイクロポロシティに入り込むことにより、このマイクロポロシティを効果的に減少させて、合金の健全性を向上させることが数値面からも確認された。

以上のことから、銅基合金の凝固温度未満の温度で凝固する低融点金属の面積率は、表2を基にしつつ、実際の鑄造条件による差異も考慮すると、0.2%以上2.5%以下の面積率が有効である。

## 実施例 2

- [0046] 表2に示す供試品について、引張試験及び切削性試験を行った。

引張試験は、JIS4号試験片(CO<sub>2</sub>鑄型)を試験片とし、試験条件は、鑄込み温度1130℃、アムスラー試験機にて試験を行った。いずれの試験片も引張り強さはCAC406の規格値195N/mm<sup>2</sup>を上回るものであることが確認された。また、伸びは20%以上であった。従って、本実施例における合金によれば、所定の引張り強さを確保しつつ、合金の健全性を向上させ、所定の耐圧性能を確保することができる。

- [0047] 切削性試験は、No. 1-No. 5、No. 10、No. 15について行い、円柱状の被削物を旋盤にて旋削加工したものを試験片とし、バイトにかかる切削抵抗を青銅鑄物CAC406の切削抵抗を100とした切削性指数で評価した。試験条件は、鑄込み温度1180℃(CO<sub>2</sub>鑄型)、被切削物の形状φ31×260mm、表面粗さR<sub>A</sub>=3.2、切り込み深さ片肉3.0mm、旋盤回転数1800rpm、送り量0.2mm/rev、油使用なしにて行った。いずれの試験片も85%以上の切削性を得ることができ、鉛レス青銅として適切な性能が得られた。

なお、上述してきた面積率で表した数値は、略そのまま体積率として扱うことができる。

[0048] また、本実施例においては、銅基合金の凝固温度範囲内で金属間化合物が凝固するのが、合金の健全性を向上する上でより好ましいが、 $15\text{Zn}-12\text{Sn}-2\text{Bi}-0.4\text{Se}$  (液相線約 $870^{\circ}\text{C}$ ・固相線約 $670^{\circ}\text{C}$ )や、 $20\text{Zn}-8\text{Sn}-2\text{Bi}-0.2\text{Se}$  (液相線約 $870^{\circ}\text{C}$ ・固相線約 $700^{\circ}\text{C}$ )等、青銅系合金よりもZnやSnの含有量が高い銅基合金、すなわち、金属間化合物 (例えば、 $\text{ZnSe}$ :融点約 $880^{\circ}\text{C}$ ) が合金の凝固温度範囲よりも高い温度域で凝固することとなる銅基合金においても、合金の健全性を向上することができる。

#### 産業上の利用可能性

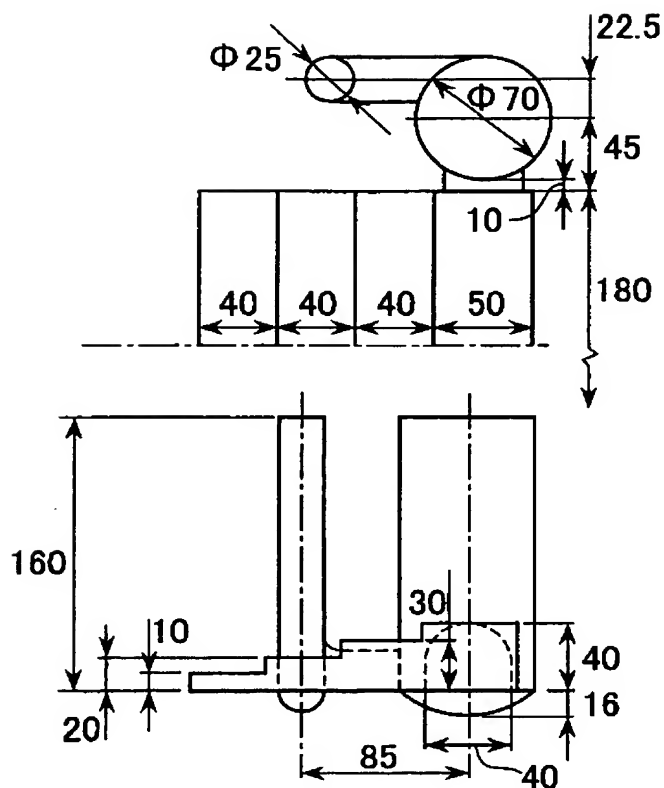
[0049] 本発明の銅基合金は、青銅合金、黄銅合金をはじめ、あらゆる銅基合金に適用可能であり、本発明の銅基合金を用いて製造した鑄塊 (インゴット) を中間品として提供したり、本発明の合金を加工成形した接液部品に適用する。この接液部品は、例えば、飲料水用のバルブ、ステム、弁座、ジスク等のバルブ部品、水栓、継手等の配管器材、給排水管用機器、接液するストレーナ、ポンプ、モータ等の器具或は、接液する水栓金具、更には、給湯機器などの温水関連機器、上水ラインなどの部品、部材等、更には、上記最終製品、組立体等以外にもコイル、中空棒等の中間品にも広く適用することが可能である。



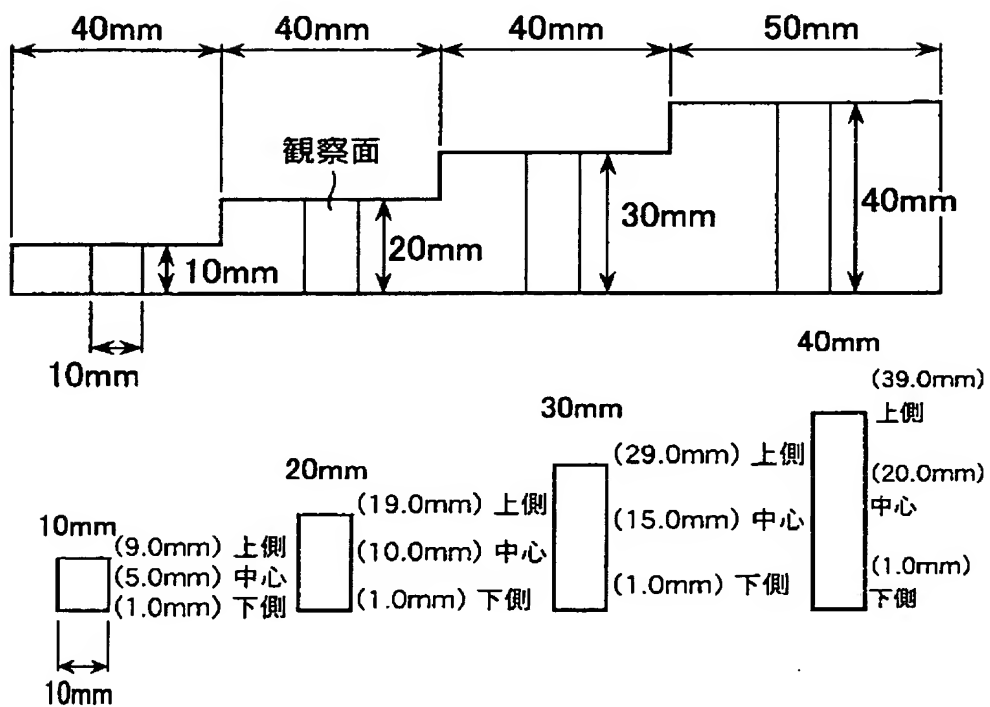
## 請求の範囲

- [1] 銅基合金の凝固過程において、この合金中のデンドライト間隙に、固相線を超える温度で凝固する金属間化合物を晶出させ、溶質の移動を抑制してマイクロポロシティを分散させると共に、前記金属間化合物の晶出により、液相線未満の温度で凝固する低融点金属又は低融点の金属間化合物を分散晶出させ、この低融点金属又は低融点の金属間化合物が前記ポロシティに入り込み、マイクロポロシティの発生を抑制することで、合金の健全性を向上させたことを特徴とする銅基合金。
- [2] 請求項1に記載の銅基合金において、少なくとも、Zn:5.0〜10.0重量%、Se: $0 < \text{Se} \leq 1.5$ 重量%を含有して、銅基合金の凝固過程における合金中のデンドライト間隙に、金属間化合物であるZnSeを晶出させた銅基合金。
- [3] 前記金属間化合物の面積率を0.3%以上5.0%以下とした請求項1又は2に記載の銅基合金。
- [4] 請求項1乃至3の何れか1項に記載の銅基合金において、少なくとも、Bi:0.25〜3.0重量%を含有して、銅基合金の凝固過程における溶質領域中に低融点金属であるBiを分散して晶出させた銅基合金。
- [5] 前記低融点金属又は低融点の金属間化合物の面積率を0.2%以上2.5%以下とした請求項1又は4に記載の銅基合金。
- [6] 請求項1乃至5の何れか1項に記載の銅基合金において、少なくとも、Zn:5.0〜10.0重量%、Sn:2.8〜5.0重量%、Bi:0.25〜3.0重量%、Se: $0 < \text{Se} \leq 1.5$ 重量%、P:0.5重量%未満、及び残部Cuと不可避不純物としてPb:0.2重量%未満からなる組成を有した銅基合金。
- [7] 請求項1乃至6の何れか1項に記載の銅基合金を用いて製造した鋳塊、又はこの銅基合金を加工成形した接液部品。

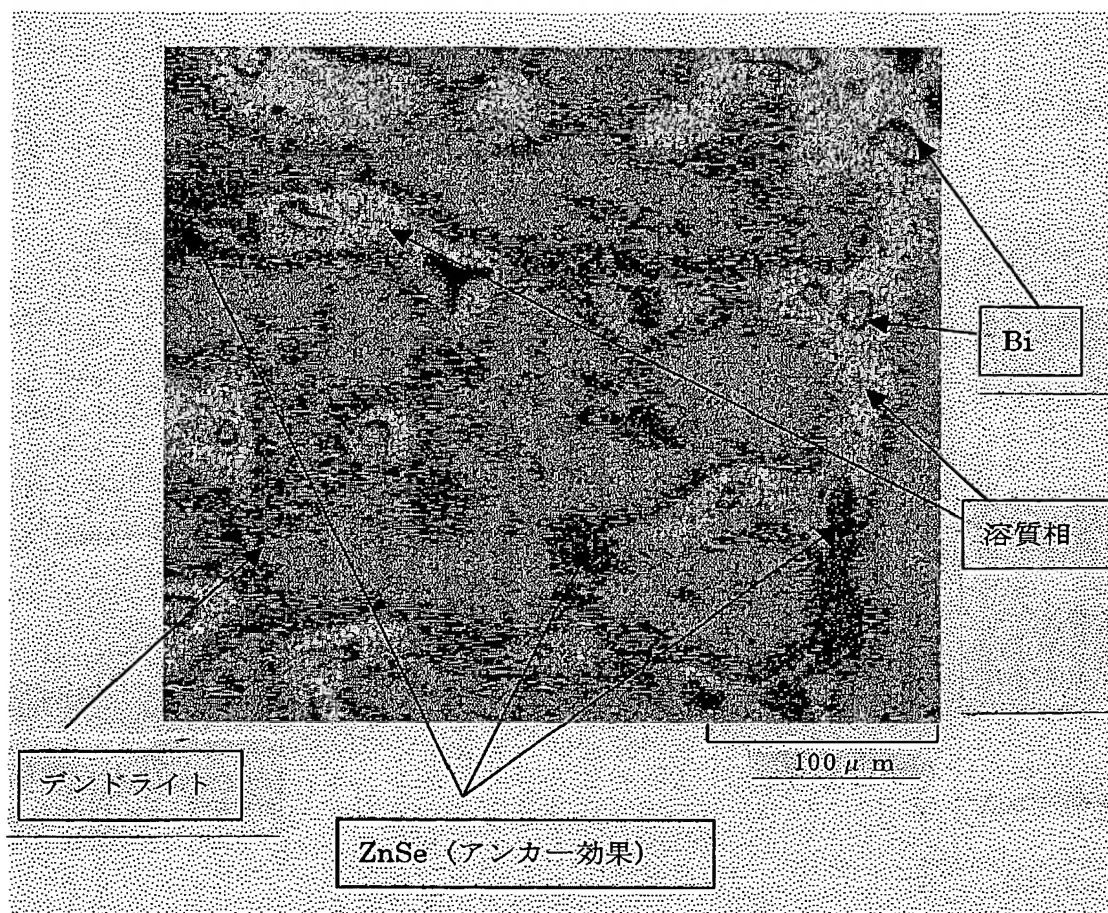
[図1]



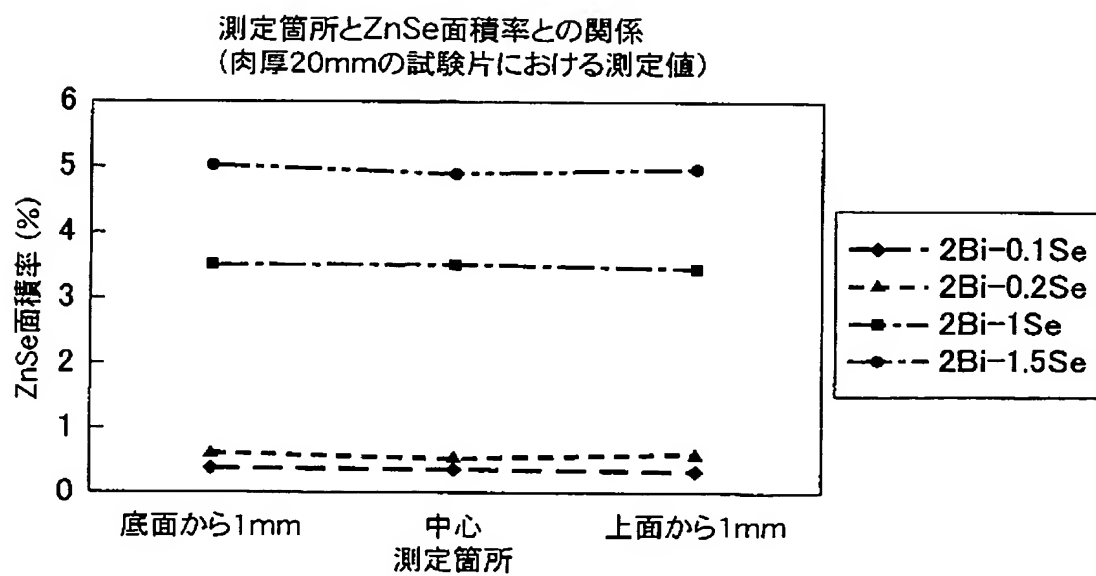
[図2]



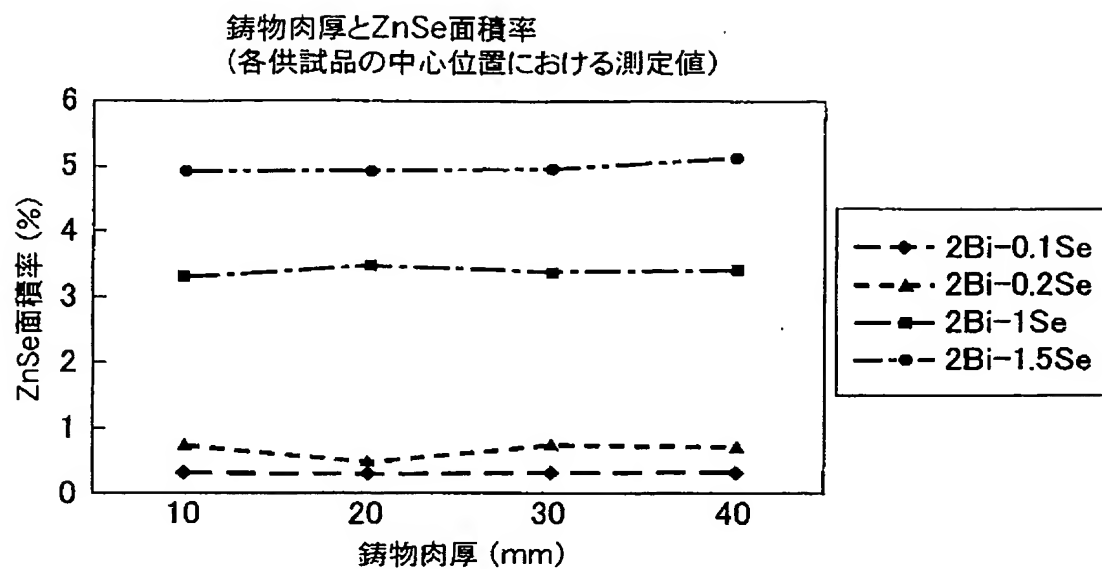
[図3]



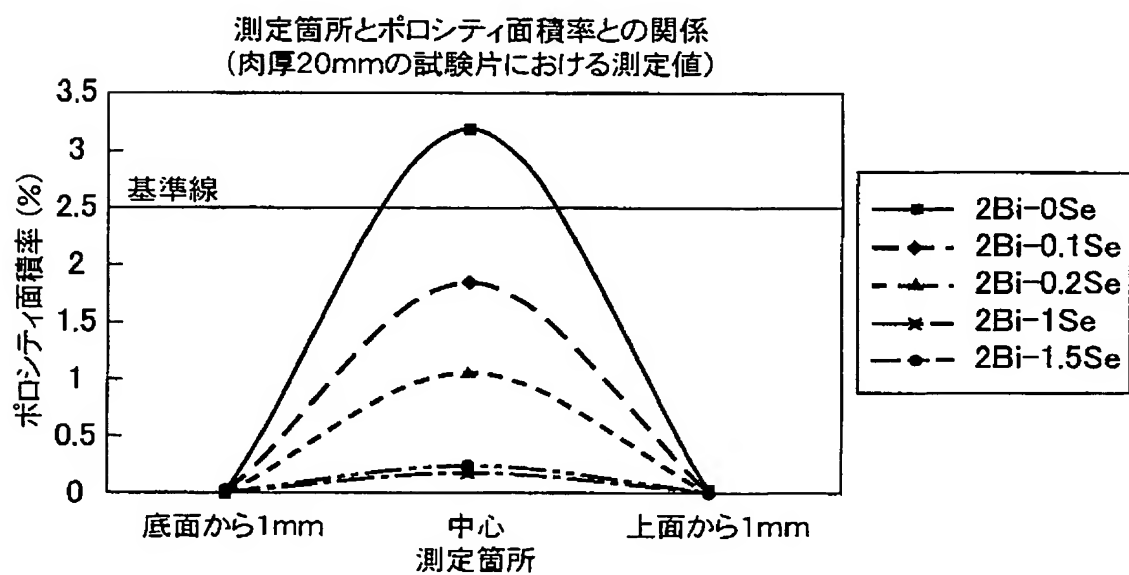
[図4]



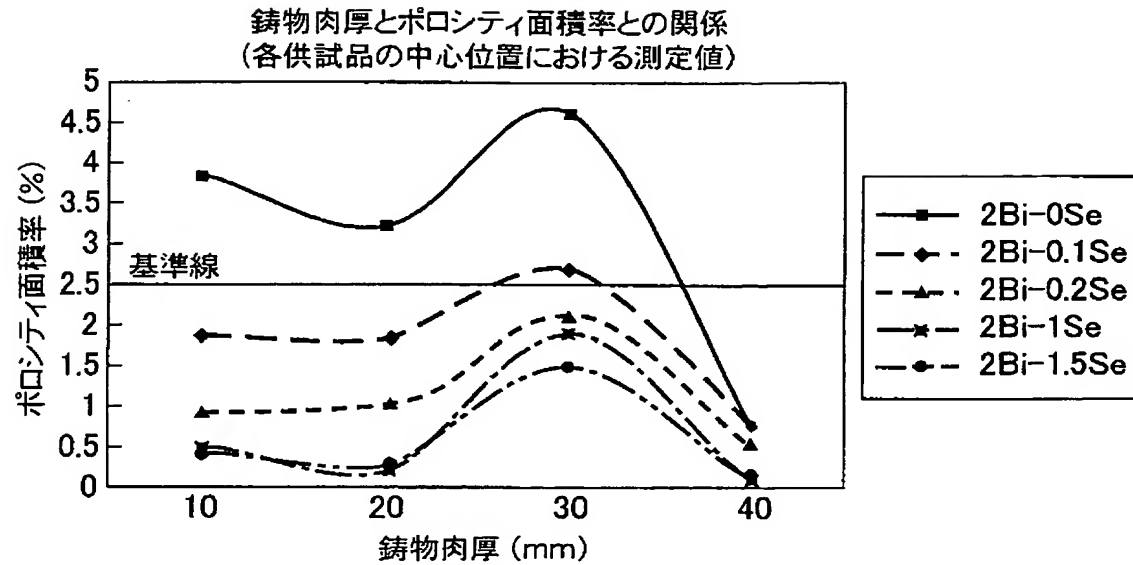
[図5]



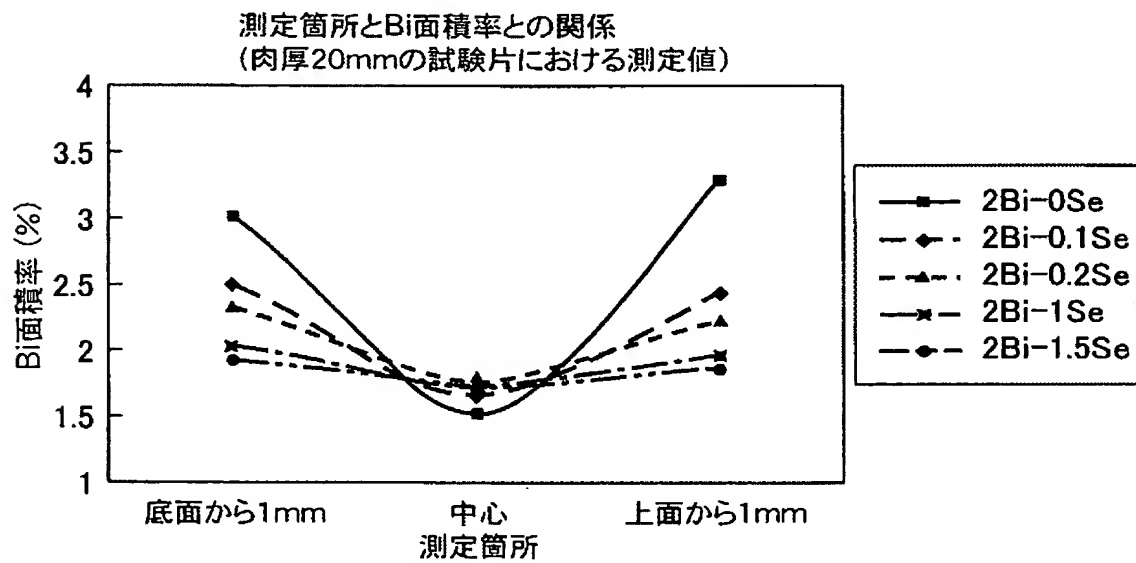
[図6]



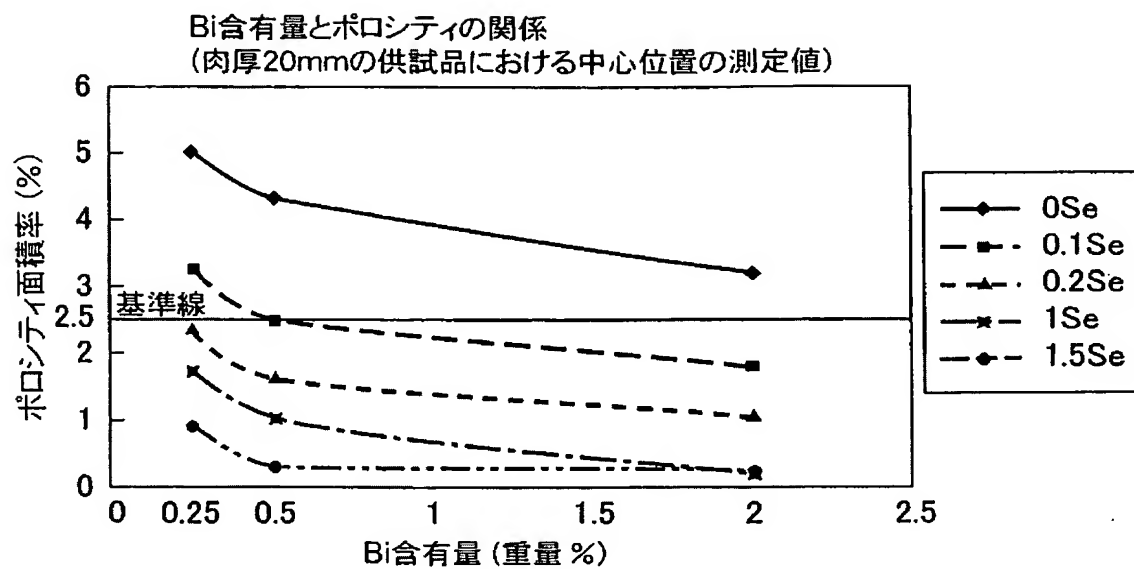
[図7]



[図8]



[図9]



# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/017911

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl<sup>7</sup> C22C9/04

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl<sup>7</sup> C22C9/04

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2005
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2005	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2005

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y	JP 2003-147460 A (Shiga Valve Kyodo Kumiai), 21 May, 2003 (21.05.03), Par. Nos. [0011] to [0012] (Family: none)	1 2, 4, 6, 7
Y	JP 2002-088427 A (Kitz Corp.), 27 March, 2002 (27.03.02), Claims (Family: none)	2, 4, 6, 7
Y	JP 2000-129375 A (Kitz Corp.), 09 May, 2000 (09.05.00), Claims (Family: none)	2, 4, 6, 7

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

### \* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"I" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search  
08 February, 2005 (08.02.05)

Date of mailing of the international search report  
22 February, 2005 (22.02.05)

Name and mailing address of the ISA/  
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

International application No.

PCT/JP2004/017911

**C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT**

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US 2002-0159912 A1 (Sampo Copper Alloy Co., Ltd.), 31 October, 2002 (31.10.02), Par. No. [0005]; Claims & JP 2000-119774 A	1-7
A	JP 2003-193157 A (Kitz Corp.), 09 July, 2003 (09.07.03), Claims (Family: none)	1-7



## A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl. C22C9/04

## B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl. C22C9/04

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1922-1996年  
 日本国公開実用新案公報 1971-2005年  
 日本国登録実用新案公報 1994-2005年  
 日本国実用新案登録公報 1996-2005年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

## C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X Y	JP 2003-147460 A(滋賀パルプ協同組合)2003.05.21、【0011】～ 【0012】 (ファミリーなし)	1 2, 4, 6, 7
Y	JP 2002-088427 A(株式会社キッツ)2002.03.27、特許請求の範囲 (ファミリーなし)	2, 4, 6, 7
Y	JP 2000-129375 A(株式会社キッツ)2000.05.09、特許請求の範囲 (ファミリーなし)	2, 4, 6, 7

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

## \* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの  
 「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの  
 「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)  
 「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献  
 「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの  
 「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの  
 「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの  
 「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

08.02.2005

国際調査報告の発送日

22.2.2005

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)  
 郵便番号100-8915  
 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

近野 光知

4K

9260

電話番号 03-3581-1101 内線 3435

C (続き). 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	US 2002-0159912 A1 (Sampo Copper Alloy Co., Ltd.) 2002. 10. 31、 [0005], claims & JP 2000-119774 A	1-7
A	JP 2003-193157 A (株式会社キッツ) 2003. 07. 09、特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1-7